

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Что привело к изъятию статьи о комнатно-температурной сверхпроводимости из журнала "Nature": череда оплошностей или фальсификация?

А.В. Садаков, О.А. Соболевский, В.М. Пудалов

В 2020 году в журнале *Nature* вышла статья под громким названием "Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride" (*Nature* **586** 373–377 (2020)) и вызвала, без преувеличения, эффект разорвавшейся бомбы: ведь было заявлено, что одна из важнейших проблем современной физики (достижение сверхпроводимости при комнатной температуре) уже решена! За два года статья была процитирована более 500 раз и прочитана более 100 тысяч раз. Но в научном сообществе статья вызвала много вопросов, скептицизма и резкой критики. В конце концов, 26 сентября 2022 года журнал *Nature* отозвал вышеуказанную публикацию. В настоящем письме мы приводим основные причины изъятия публикации и наши комментарии о значении этого акта для физики высокотемпературной сверхпроводимости вообще и сверхпроводимости гидридов в частности.

Ключевые слова: комнатная сверхпроводимость, высокие давления, гидриды

PACS numbers: 74.25.–q, 74.70.–b, 99.10.–x

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2022.11.039265>

Содержание

1. Введение (1409).
 2. Поиски углеродистого гидрида серы. Теория и эксперимент (1410).
 3. Критика экспериментальных данных. Данные о переходах в сверхпроводящее состояние по сопротивлению и по магнитной восприимчивости (1410).
 4. Выводы (1411).
- Список литературы (1411).

1. Введение

Вопросы и задачи высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) неоднократно освещались на страницах журнала *Успехи физических наук (УФН)* лауреатом Нобелевской премии по физике 2003 г. Виталием Лазаревичем Гинзбургом (см. [1–4]), при этом проблема достижения сверхпроводимости при комнатной температуре (так называемая комнатно-температурная сверхпроводимость — КТСП) была перечислена В.Л. Гинзбургом среди важнейших проблем физики XXI века, наряду с осуществлением управляемой термоядерной реакции (см. [2–4]).

А.В. Садаков^(а), О.А. Соболевский, В.М. Пудалов^(б)
Центр им. В.Л. Гинзбурга,
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация
E-mail: ^(а)sadakovav@lebedev.ru, ^(б)pudalov@lebedev.ru

Статья поступила 14 октября 2022 г.

Именно ввиду очевидной важности решения проблемы КТСП появление в 2020 году в журнале *Nature* статьи [5] с названием "Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride" вызвало живой интерес в научной (и не только научной) среде: ведь было заявлено, что одна из важнейших проблем современной физики (достижение сверхпроводимости при комнатной температуре) уже решена! Понятно, что статья тут же привлекла внимание всех учёных мира, работающих в области ВТСП и КТСП: за два года статья [5] была процитирована более 500 раз и прочитана более 100 тысяч раз. Но в научном сообществе статья вызвала много вопросов, скептицизма и резкой критики. В конце концов, 26 сентября 2022 года журнал *Nature* был вынужден отозвать вышеуказанную публикацию [6].

В связи с активным поиском материалов, обладающих КТСП, в последние несколько лет особое внимание научного сообщества было приковано к сверхпроводимости в гидридах под сверхвысоким давлением. Ожидалось, что именно среди таких гидридов, с их рекордными критическими температурами [7–11], будет обнаружено вещество, которое станет сверхпроводником при комнатной температуре.

Следует отметить, что после выхода пионерской работы [7] о сверхпроводимости в гидриде серы¹ прошло уже восемь лет, и теперь можно смело констатировать: в физике сформировалось целое новое направление, посвящённое сверхпроводимости в супергидридах. Сообщаемые один за другим рекордные значения критической

¹ См. также обзор [8], подготовленный для специального выпуска журнала *УФН*, посвящённого 100-летию со дня рождения В.Л. Гинзбурга.

температуры безусловно важны, но, на наш взгляд, ещё более важны уже накопившиеся разнообразные доказательства электрон-фононного механизма спаривания электронов в супергидридах — механизма, возможности которого ранее многие недооценивали (см. Нобелевскую лекцию В.Л. Гинзбурга [3]). По тематике супергидридов опубликовано уже более тысячи научных работ (в основном представленных численными теоретическими расчётами). Доминированию теоретических публикаций есть два простых объяснения. Во-первых, вычислительные мощности и эволюционные алгоритмы сильно продвинулись в предсказании новых стабильных структур, а во-вторых, экспериментальные исследования гидридов связаны со сверхвысокими давлениями и сопутствующими объективными сложностями.

Доминирование числа теоретических работ над экспериментами привело к тому, что практически все новые сверхпроводящие гидриды были сначала теоретически предсказаны, а потом экспериментально обнаружены. За последовавшие 7 лет были предсказаны и экспериментально открыты десятки новых супергидридов, в том числе ThH_{10} с критической температурой $T_c = 161$ К [9], YH_6 с $T_c = 224$ К [10] и LaH_{10} с $T_c = 250$ К [11]; большинство новых результатов были далее подкреплены измерениями различных сверхпроводящих свойств и проверены в измерениях независимых групп. В 2020 году появилось одно громкое исключение: была опубликована статья [5], где заявлялось, что некое соединение водорода, серы и углерода, так называемый "углеродистый гидрид серы", становится сверхпроводящим при температуре 287 К (т.е. при +14 °C!). В качестве доказательства сверхпроводимости в статье в *Nature* приводились данные падения сопротивления и диамагнитный скачок магнитной восприимчивости. Однако в упомянутой статье не приводилось ни результатов рентгеноструктурного анализа, ни численного расчёта стабильности системы C–S–H. Вскоре было опубликовано много критических статей [12–16], ставивших под сомнение опубликованные экспериментальные данные этой группы, их интерпретацию, и, главное, само утверждение о сверхпроводимости в "углеродистом гидриде серы". В конце концов, 26 сентября 2022 г. журнал *Nature* изъяс статью Снайdera и др. [5], с довольно мягкой формулировкой²: "Мы установили, что на некоторых ключевых этапах обработки данных, а именно при вычитании фона, применявшегося к необработанным данным для построения графиков магнитной восприимчивости, была использована нестандартная, введённая авторами процедура. Детали процедуры не были указаны в статье, и впоследствии правомерность вычитания фона была поставлена под сомнение".

Мы приводим ниже краткий обзор критики результатов, опубликованных в работе Снайdera и др. [5], которая, совместно с изъятием самой публикации [6], практически констатирует, что сверхпроводимости при комнатной температуре в соединении C–S–H нет, а достижение этой цели остаётся, по-видимому, делом будущего.

² "We have now established that some key data processing steps — namely, the background subtractions applied to the raw data used to generate the magnetic susceptibility plots in Fig. 2a and Extended Data Fig. 7d — used a nonstandard, user-defined procedure. The details of the procedure were not specified in the paper and the validity of the background subtraction has subsequently been called into question" (см. [6] <https://www.nature.com/articles/s41586-022-05294-9>).

2. Поиски углеродистого гидрида серы. Теория и эксперимент

Практически сразу после выхода работы Снайdera было брошено немало сил на численные поиски термодинамически стабильных структур в системе C–S–H. Поскольку ни элементного, ни рентгеноструктурного анализа данной системы в [5] приведено не было, проверять пришлось множество вероятных структурных типов. В работах [17–19] были исследованы сотни вариантов соединений системы C–S–H. Основной вывод расчётных работ заключается в том, что на диаграммах термодинамической стабильности системы углерод–сера–водород нет даже слабо выраженного участка с минимумом энергии, что является необходимым условием формирования стабильной фазы. Лишь несколько потенциальных соединений обладают относительно пониженной энергией, но они могут быть лишь метастабильными и при нагреве должны разлагаться до гидрида серы. Единственной разумной зоной стабильности является зона слабодопированного углеродом H_3S [20]. Но в последнем случае низкое содержание углерода, во-первых, противоречит заявленному в работе Снайdera соотношению 1:1 смеси углерода с серой, а во-вторых, вряд ли может привести к кардинальному увеличению T_c в системе H_3S (максимальная $T_c = 203$ К в системе H_3S обнаружена при давлении 155 ГПа, и при дальнейшем повышении давления T_c падает).

Что касается экспериментального подтверждения, то на данный момент ни одна независимая экспериментальная группа не смогла синтезировать заявленное соединение C–S–H. Таким образом, ни сами авторы, ни другие экспериментальные и теоретические группы не смогли ответить на вопрос: какое же всё-таки вещество "сверхпроводило" в работе Снайdera и вообще "сверхпроводило" ли? Это особенно озадачивает ввиду того, что все остальные сверхпроводящие гидриды с рекордно высокими T_c (H_3S , LaH_{10} , YH_6) были исследованы независимыми группами и их структура хорошо известна из расчётов и рентгеноструктурного анализа.

3. Критика экспериментальных данных. Данные о переходах в сверхпроводящее состояние по сопротивлению и по магнитной восприимчивости

В работе Снайdera и др. [5] имеются ряд явных ошибок и нестыковок. Рассмотрим сначала проблемы, связанные с исследованиями транспорта заряда. Авторы приводят измерения сверхпроводящих переходов в магнитных полях до 9 Т. Сразу же бросаются в глаза удивительно узкие по температуре переходы, которые, во-первых, не должны быть присущи заведомо неоднородным соединениям сложного состава. Во-вторых, эти "сверхпроводящие" переходы совсем не уширяются в магнитном поле. Такое поведение не просто не характерно для высокотемпературных сверхпроводников — оно ни разу не встречалось в каком-либо соединении среди гидридов, купратов, железосодержащих сверхпроводников и диборида магния. Сами авторы утверждают, что их сверхпроводник принадлежит к так называемым слабым сверхпроводникам II рода, у которых, действительно, сверхпроводящие переходы узкие и практически не уширяются в магнитном поле. Но, как было показано [12], вывод о

принадлежности C–S–H системы к слабым сверхпроводникам второго рода авторы сделали в результате ошибочных расчётов. В частности, авторы дали оценку глубины проникновения $\lambda(0) = 3,8$ нм. Для оценки они использовали формулу

$$\lambda(0) = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi H_c \xi(0)}$$

[20], где вместо термодинамического критического поля использовали величину $H_{c2}(0)$ — второе критическое поле, оценённое из транспортных измерений. Но эти величины в общем случае могут значительно отличаться. Например, для ниобия второе критическое поле $H_{c2}(0)$ примерно в три раза больше термодинамического $H_c(0)$. Если же сделать оценку $\lambda(0)$ (а затем и параметра Гинзбурга–Ландау, $\kappa = \lambda/\xi$) из формулы

$$\lambda(0) = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi ne^2}},$$

то получаем $\lambda(0) = 56$ нм, $\kappa = 50$, из чего следует, что исследованный образец — жёсткий сверхпроводник второго рода, и сверхпроводящие переходы в магнитном поле должны существенно уширяться. Стоит отметить, что значение $\lambda(0) = 56$ нм можно назвать оценкой снизу, и в работе [13], сделанной для родительского соединения H_3S , это значение было оценено как $\lambda(0) = 188$ нм.

Рассмотрим теперь проблемы, связанные с измерениями магнитных свойств системы C–S–H. Именно магнитные данные вызвали наиболее сильную критику и именно магнитные данные стали официально объявленной причиной изъятия публикации. В публикации было приведено несколько диамагнитных скачков на температурной зависимости восприимчивости, измеренной на переменном токе по методике "скрещённых" катушек. По словам авторов, приведённые на рисунках данные — это результат вычитания "фоновых сигналов" (измеренного отдельно на несверхпроводящем образце) из "измеренного напряжения" (формулировки авторов). Ни "фоновых сигналов", ни "измеренного напряжения" в оригинальной статье приведено не было, а приведён только результат вычитания. После настойчивой критики [14, 15], авторы выложили таблицы с данными "измеренного напряжения" [21]. Представленные авторами [5] таблицы позволили тщательно проверить все приведённые магнитные данные. Оказалось [16, 22], что практически во всех случаях "фоновый сигнал" имеет шум, идентичный шуму "измеренного напряжения". Такое совпадение двух независимых случайных сигналов на практике невозможно, так как авторы утверждали, что измерения были сделаны в разных экспериментах, и тогда при каждом измерении шум будет уникальным, не коррелированным в разных измерениях. Последнее признали авторы [23] и поменяли своё утверждение из оригинальной работы [5], но опять-таки не предоставили чётких объяснений, почему вместо общепринятой процедуры вычитания фонового сигнала им пришлось прибегнуть к "определяемой пользователем процедуре".

Таким образом, как скрупулёзно проанализировано и показано в работе [22], опубликованные кривые температурной зависимости восприимчивости нельзя считать надёжными данными для доказательства сверхпроводимости в соединении C–S–H.

4. Выводы

Соберём теперь воедино все основные факты, касающиеся публикации о соединении C–S–H.

1. Данные по магнитной восприимчивости, приведённые в оригинальной статье [5], нельзя считать надёжными для утверждения о сверхпроводимости в системе C–S–H. Авторы не пользовались общепринятыми научными методиками при обработке данных и не предоставили научной общественности исходных данных по восприимчивости, которые бы не противоречили общим принципам статистики.

2. Данные по скачку сопротивления и независимость ширины скачка от магнитного поля содержат несколько внутренних противоречий и означают либо, что система C–S–H — это некий уникальный сверхпроводник, не похожий ни на один другой сверхпроводящий гидрид, либо что скачки сопротивления не имеют отношения к сверхпроводимости.

3. Теоретические работы по поиску термодинамически стабильных структур системы C–S–H не увенчались успехом. Хорошей стабильностью могут обладать только системы H_3S с очень слабым уровнем допирования углеродом. Это резко контрастирует с заявленным авторами соотношением содержания серы и углерода как 1:1.

4. Ни одной экспериментальной группе не удалось повторить результаты данной работы.

Таким образом, после изъятия [6] публикации [5] можно сказать, что сверхпроводимость в таинственной системе C–S–H нельзя считать научно доказанной, а сверхпроводимость при комнатной температуре пока ещё (увы!) не достигнута.

Следует также отметить, что журнал *Nature* (занимающий лидирующие позиции в мировом рейтинге научных журналов) уже не в первый раз проявляет терпимость к публикуемым материалам, демонстрирующим явное стремление авторов к сенсациям, в ущерб научной достоверности.

Предыдущие 7 работ, изъятые из этого журнала в 2003 г., были публикациями о "наблюдении" сверхпроводимости в CaCuO_2 , в монокристаллах фуллеренов C_{60} и C_{70} , сверхпроводимости в органической полимерной плёнке, в молекулярных кристаллах и т.п. [24].

Список литературы

1. Гинзбург В Л "Сверхпроводимость: позавчера, вчера, сегодня, завтра" *УФН* **170** 619–630 (2000); Ginzburg V L "Superconductivity: the day before yesterday–yesterday–today–tomorrow" *Phys. Usp.* **43** 573–583 (2000)
2. Гинзбург В Л "Несколько замечаний об изучении сверхпроводимости" *УФН* **175** 187–190 (2005); Ginzburg V L "A few comments on superconductivity research" *Phys. Usp.* **48** 173–176 (2005)
3. Гинзбург В Л "О сверхпроводимости и сверхтекучести (что мне удалось сделать, а что не удалось), а также о "физическом минимуме" на начало XXI века" *УФН* **174** 1240–1255 (2004); Ginzburg V L "On superconductivity and superfluidity (what I have and have not managed to do), as well as on the 'physical minimum' at the beginning of the XXI century (December 8, 2003)" *Phys. Usp.* **47** 1155–1170 (2004)
4. Гинзбург В Л "«Физический минимум» — какие проблемы физики и астрофизики представляются особенно важными и интересными в начале XXI века?" *УФН* **177** 346 (2007); Ginzburg V L "«Physical minimum» — what problems of physics and astrophysics seem now to be especially important and interesting at the beginning of the XXI century?" *Phys. Usp.* **50** 332 (2007)

5. Snider E et al. "RETRACTED ARTICLE: Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride" *Nature* **586** 373–377 (2020) <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2801-z>
6. Snider E et al. "Retraction Note: Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride" *Nature* **610** 804 (2022) <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05294-9>
7. Drozdov A P et al. "Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system" *Nature* **525** 73–76 (2015) <https://doi.org/10.1038/nature14964>
8. Еремец М И, Дроздов А П "Высокотемпературные обычные сверхпроводники" *УФН* **186** 1257–1263 (2016); Eremets M I, Drozdov A P "High-temperature conventional superconductivity" *Phys. Usp.* **59** 1154–1160 (2016)
9. Semenov D V et al. "Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH₁₀: Synthesis and properties" *Mater. Today* **33** 36–44 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.10.005>
10. Troyan I A et al. "Anomalous high-temperature superconductivity in YH₆" *Adv. Mater.* **33** 2006832 (2021) <https://doi.org/10.1002/adma.202006832>
11. Drozdov A P et al. "Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures" *Nature* **569** 528–531 (2019) <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1201-8>
12. Hirsch J E, Marsiglio F "Unusual width of the superconducting transition in a hydride" *Nature* **596** E9–E10 (2021) <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03595-z>; Dogan M, Cohen M L "Anomalous behavior in high-pressure carbonaceous sulfur hydride" *Physica C* **583** 1353851 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.physc.2021.1353851>
13. Talantsev E F, Crump W P, Storey J G, Tallon J L "London penetration depth and thermal fluctuations in the sulfur hydride 203 K superconductor" *Ann. Physik* **529** 1600390 (2017) <https://doi.org/10.1002/andp.201600390>
14. Hirsch J E "TEMPORARY REMOVAL: On the ac magnetic susceptibility of a room temperature superconductor: anatomy of a probable scientific fraud" *Physica C* 1353964 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.physc.2021.1353964>, Available online 26 September 2021, Withdrawn Article in Press
15. Hirsch J E, arXiv:2110.12854, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2110.12854>
16. Hirsch J E, van der Marel D *Matter. Radiat. Extrem.* **7** 048401 (2022) <https://doi.org/10.1063/5.0088429>
17. Wang T, Hirayama M, Nomoto T, Koretsune T, Arita R, Flores-Livas J A "Absence of conventional room-temperature superconductivity at high pressure in carbon-doped H₃S" *Phys. Rev. B* **104** (6) 064510 (2021) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.064510>
18. Троян И А, Семенов Д В, Иванова А Г, Квашнин А Г, Джоу Д, Садаков А В, Соболевский О А, Пудалов В М, Любути И С, Оганов А Р "Высокотемпературная сверхпроводимость в гидридах" *УФН* **192** 799–813 (2022); Troyan I A, Semenov D V, Ivanova A G, Kvashnin A G, Zhou D, Sadakov A V, Sobolevskiy O A, Pudalov V M, Lyubutin I S, Oganov A R "High-temperature superconductivity in hydrides" *Phys. Usp.* **65** 748–761 (2022)
19. Gubler M et al., arXiv:2109.10019, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2109.10019>
20. Tinkham M *Introduction to Superconductivity* (New York: McGraw-Hill, 1975); Пер. на русск. яз.: Тинкхам М *Введение в сверхпроводимость* (М.: Атомиздат, 1980); Tinkham M *Introduction to Superconductivity* 2nd ed. (New York: Dover Publ., 2004)
21. Dias R P, Salamat A, arXiv:2111.15017, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2111.15017>
22. van der Marel D, Hirsch J E "Room-temperature superconductivity — or not? Comment on Nature 586, 373 (2020) by E. Snider et al." *Int. J. Mod. Phys. B*, <https://doi.org/10.1142/S0217979223750012>
23. Dias R P, Salamat A "Standard superconductivity in carbonaceous sulfur hydride", arXiv:2111.15017, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2111.15017>
24. "Schön scandal". Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Sch%C3%B6n_scandal

What led to retraction of the article on room-temperature superconductivity from the journal *Nature*: a series of oversights or falsification?

A.V. Sadakov^(a), O.A. Sobolevskiy, V.M. Pudalov^(b)
 Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,
 Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation
 E-mail: ^(a)sadakovav@lebedev.ru, ^(b)pudalov@lebedev.ru

In 2020, the journal *Nature* published an article under the notorious title "Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride" (*Nature* **586** 373–377 (2020)) that caused, without exaggeration, an effect like an exploding bomb; after all, it was stated that one of the most important problems in modern physics (implementation of superconductivity at room temperature) has already been solved! In two years, the article has been cited over 500 times and read over 100,000 times. However, in the scientific community, the article led to a great deal of questions, skepticism, and severe criticism. Eventually, on September 26, 2022, *Nature* retracted this publication. We give here the main reasons for the retraction and our commentary on the significance of this act for the physics of high-temperature superconductivity in general and the superconductivity of hydrides in particular.

Keywords: room-temperature superconductivity, high pressures, hydrides

PACS numbers: **74.25. – q, 74.70. – b, 99.10. – x**

Bibliography — 24 references

Received 14 October 2022

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (12) 1409–1412 (2022)

Physics – Uspekhi **65** (12) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2022.11.039265>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2022.11.039265>